

问题讨论

焙烧温度对宽甸含硼尾矿活性的影响

谢 炜¹, 唐镇宇¹, 匡加才¹, 符寒光², 邹诚茜¹, 邓应军¹

(1. 长沙理工大学 工程车辆安全性设计与可靠性技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114;

2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要:采用焙烧的方式处理含硼尾矿,以常压碱解率来评价其焙烧前后的反应活性。在 TG-DTA 热分析的基础上,研究了焙烧温度对含硼尾矿活性的影响,并采用 X 射线衍射对含硼尾矿焙烧矿样的物相组成进行了表征分析。结果表明:焙烧能显著提高含硼尾矿的活性。焙烧温度达到 700℃ 之前,活性随着焙烧温度升高而增大;焙烧温度 700℃ 时,活性达到 70.10%,相比未经焙烧的含硼尾矿活性提高了 26.69%。活性提高的主要原因在于,通过焙烧,不易碱解的含硼矿物硼镁石($\text{Mg}_2(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$)脱水分解成易于碱解的遂安石($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$)。

关键词:含硼尾矿;常压碱解率;焙烧温度;活性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.06.019

中图分类号:TD989;TB332 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)06-0080-04

硼矿是一种重要的矿产资源,可直接用于生产硼砂和硼酸,进而加工成一系列其他的单质硼及硼化合物产品^[1-3]。我国硼矿资源相当丰富,绝大多数硼矿加工都是以硼镁石为原料生产硼砂和硼酸,然后再以硼砂和硼酸作为基础无机化工原料,进一步加工成其他的硼化合物^[4-8]。

焙烧法是一种常见的硼铁矿加工利用的方法。通过焙烧,改变了硼铁矿的化学结构,有利于碱液对矿物含硼组分的浸取;而且在焙烧过程中能脱除结构水,使结构疏松,碱解时的反应面积增大,同样有利于碱解过程的进行,从而达到提高硼活性的目的,有利于硼铁矿后续的综合利用^[9]。目前关于含硼矿物的焙烧工艺国内外已有一定的研究。刘宏伟^[10]对硼铁矿和硼精矿焙烧过程进行了初步研究,研究发现矿样焙烧后活性均有一定程度的提高,其中硼铁矿在 750℃ 焙烧 2 h 后活性由 39.33% 提高到 68.64%,而硼精矿在 700℃ 焙烧 2 h 后活性由 60.53% 提高到 67.43%;张继宇等^[11]提出了将预干

燥和活化焙烧有机结合的低品位硼铁矿闪速焙烧新工艺,一定品位的硼铁矿焙烧活化率可以提高到 85%~90%;吴学英等^[9]以硼精粉为原料,采用挤压成形焙烧技术,此技术不仅可以提高硼的活性,而且成本低廉、经济可行、见效快,值得推广。

我国辽宁丹东地区的硼铁矿因“选铁弃硼”而产生含硼尾矿。目前含硼尾矿的活性仅为 45%~55%,因活性低,不能作为制取硼砂的原料,加工利用难度较大。

本文以宽甸地区的含硼尾矿为研究对象,将含硼尾矿直接置于热处理炉中在不同温度下焙烧,然后再将不同温度下焙烧的矿样进行碱解反应,重点考察焙烧过程中焙烧温度对碱解活性的影响,并深入分析其影响机理,确定最佳焙烧温度。焙烧旨在提高含硼尾矿的活性,以实现其综合的加工利用。整个过程操作简单易行,流程短,且较显著地提高了含硼尾矿的活性。

收稿日期:2015-10-25;改回日期:2015-11-26

基金项目:国家自然科学基金(51201022);国土资源部公益性行业科研专项(201411107-8);工程车辆安全性设计与可靠性技术湖南省重点实验室开放基金(KF1509)

作者简介:谢炜(1980-),男,副教授,博士,主要从事功能材料研究。

1 试验部分

1.1 试剂、原料和设备

主要试剂:盐酸、氢氧化钠、碳酸钙、甘露醇等。

原料:宽甸矿取自辽宁丹东,化学组成见表1,XRD分析见图1。由图1可知,宽甸矿的主要物相组成为叶蛇纹石($\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$)、滑石($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)、透闪石($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)、绿泥石($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\text{Mg}_3(\text{OH})_6$)、硼镁石($\text{Mg}_2(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$)、白云母($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)、镁橄榄石(Mg_2SiO_4)、石英(SiO_2)、白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、磁铁矿(Fe_3O_4)等。

表1 原料主要化学成分/%

Table 1 The main chemical composition							
B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O
10.21	0.04	1.36	2.28	32.43	28.41	4.88	0.03

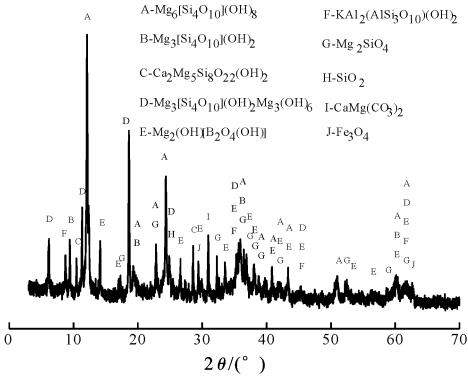


图1 原料的XRD
Fig.1 XRD spectrum

主要设备:BL-220H电光分析天平、刚玉坩埚、DNG-9146A电热恒温鼓风干燥箱、98-1-B型电子调温电热套、SRJX-4-13热处理炉、PW2440X荧光光谱仪、D8-ADVANCE型X射线衍射仪等。

1.2 试验方法及原理

分别称取15 g研磨均匀的宽甸矿放入刚玉坩埚于热处理炉中在550~850℃焙烧2 h。再将焙烧后的矿样研磨均匀,待用。将尾矿或焙烧后的矿样加入研钵内,研磨20 min左右,使矿样经过0.074 mm标准筛的通过率达到90%以上。然后准确称取4 g研磨过筛的尾矿或焙烧矿置于250 mL锥形瓶中,加入40 mL 20%的NaOH溶液,装上回流冷凝管,在电子调温电热套上加热,微沸回流4 h,过滤,用去离子水洗涤滤渣至中性,烘干滤渣并准确称量

其质量,备用。接着准确称取1 g经烘干、研磨过筛的碱解滤渣置于250 mL锥形瓶中,加入20 mL盐酸,在电子调温电热套上加热,微沸回流0.5 h。定义硼被浸出的难易程度为活性,通常以 B_2O_3 的常压碱解率来评价^[12-13]。本文对宽甸矿及其焙烧后的矿样用碱解反应提硼,矿样的反应活性亦采用常压碱解率来评价。参考GB 3447.3-1982硼镁矿石中三氧化二硼含量的分析方法^[14],测定矿样和碱解滤渣中 B_2O_3 的含量。按下式计算矿样的常压碱解率(以 B_2O_3 计):

$$X=\left(1-\frac{m_2\times W_2}{m_1\times W_1}\right)\times 100\%$$
 (1)

式中: X 为矿样的常压碱解率,%; m_1 为矿样的质量,g; m_2 为碱解滤渣的质量,g; W_1 为矿样中 B_2O_3 的含量,%; W_2 为碱解滤渣中 B_2O_3 的含量,%。

2 结果与讨论

2.1 焙烧过程的TG-DTA分析

为考察宽甸矿焙烧过程中的热行为,对其进行热分析,TG-DTA曲线见图2。

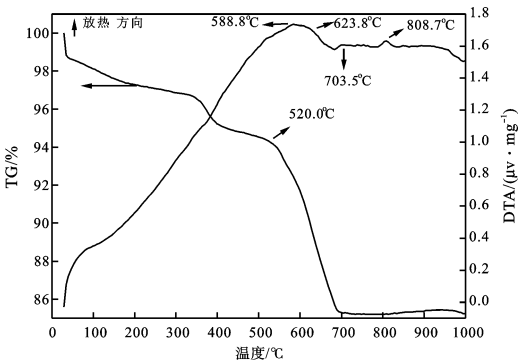


图2 TG-DTA曲线
Fig.2 TG-DTA curve

由图2可以看出,从矿样开始升温到约520℃,TG曲线呈现缓慢下降趋势,说明矿样在此过程失重较小,失重主要是由于矿样脱除表面吸附水所致。当升温至588.8℃左右时,DTA曲线上存在一个明显的放热峰,是由矿样中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的放热过程所产生的,但因此过程的增重较矿样脱水的失重量小,故TG曲线并未呈现增重。在623.8~703.5℃之间,DTA曲线上有一个连续且较深的吸热谷,此时对应的TG曲线呈现快速连续的失重,失重约达4.7%,这是由于此过程中硼镁石和叶蛇纹

石分别脱水分解成遂安石 ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) 和镁橄榄石 (Mg_2SiO_4)^[15-16]。当继续升温至 808.7℃ 左右时,DTA 曲线上存在一个较浅而窄的放热峰,对应的 TG 曲线也略有增重,此过程可能是由于 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的放热效应所致。原料焙烧过程主要涉及的反应见式(2)和式(3):

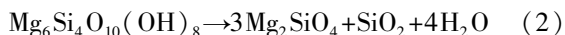
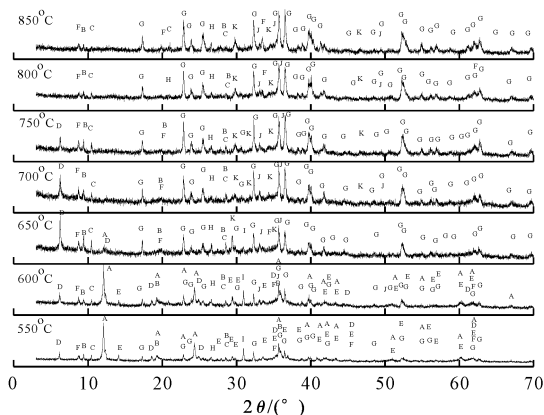


表 2 焙烧温度对活性的影响

Table 2 Effects of roasting temperature on activity

焙烧温度/℃	—	550	600	650	700	750	800	850
活性/%	43.41	48.15	57.25	67.12	70.10	61.75	63.60	59.67



A- $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$; B- $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$;

C- $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$;

D- $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\text{Mg}_3(\text{OH})_6$;

E- $\text{Mg}_2(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$;

F- $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$; G- Mg_2SiO_4 ; H- SiO_2 ;

I- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; J- Fe_2O_3 ;

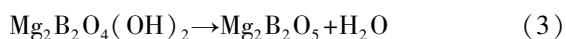
K- $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$

图 3 不同温度下焙烧后的矿样 XRD

Fig. 3 XRD spectrum of roasted ore samples at different temperature

由表 2 可见,原料活性为 43.41%,焙烧后活性均有提高。当焙烧温度从 550℃ 升高到 700℃ 时,活性随着焙烧温度的升高而增大,700℃ 时活性达到最高的 70.10%,相比尾矿活性提高了 26.69%;当焙烧温度超过 700℃ 时,活性大致随着焙烧温度的升高而降低,850℃ 活性为 59.67%。

由图 3 可见,当焙烧温度升高到 550℃ 和 600℃ 时,与图 1 对比,尾矿的 Fe_3O_4 特征衍射峰消失,600℃ 时出现了 Fe_2O_3 的特征峰,说明在焙烧温度升高到接近 600℃ 时,磁铁矿在空气中氧化为赤铁矿,



2.2 焙烧温度对活性的影响

为考察焙烧温度对原料碱解活性的影响,分别将原料在七个不同的温度下焙烧 2 h,活性结果见表 2。然后分别对七个不同温度下焙烧后的矿样进行了 X 射线衍射分析,分析的 XRD 谱见图 3。

氧化造成矿样的微裂纹增加,增大了碱解时的反应面积,进而使活性略有提高^[11]。当焙烧温度从 600℃ 升高到 650℃ 后,硼镁石的特征衍射峰消失,叶蛇纹石的特征峰急剧减少,与此同时出现了遂安石的特征峰,镁橄榄石的特征峰也明显增加;焙烧温度继续升高到 700℃ 时,叶蛇纹石的特征峰也完全消失,由此说明焙烧温度从 600℃ 升高到 700℃ 的过程中,矿样中的硼镁石和叶蛇纹石脱去结构水,分别分解成遂安石 ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) 和镁橄榄石 (Mg_2SiO_4),这与差热分析的结果基本是一致的。焙烧温度 700℃ 时硼镁石已经完全脱水分解成遂安石,活性达到最高。不易碱解的硼镁石经过焙烧脱水分解成易于碱解的遂安石是宽甸矿焙烧后活性提高的主要原因。此外,硼镁石和叶蛇纹石脱水分解也能造成矿样孔隙率增加,有益于碱与 B_2O_3 接触,是活性提高的另一个原因。当焙烧温度超过 700℃ 以后,矿样 XRD 图谱的特征峰没有发生明显变化,但活性基本呈现逐渐降低的趋势,这是由于矿样在高温下骨架被软化,结构更加紧密,不利于碱解反应的进行,故活性下降^[17]。

3 结 论

(1) 焙烧能显著提高含硼尾矿的活性。700℃ 之前,活性随着焙烧温度升高而增大,700℃ 活性达到 70.10%,相比尾矿活性提高了 26.69%;超过 700℃ 时,活性随着焙烧温度升高整体呈现降低的趋势。

(2) 不易碱解的硼镁石经过焙烧脱水分解成易于碱解的遂安石是含硼尾矿焙烧后活性提高的主要原因。

参考文献:

- [1] 郑学家. 硼化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. 349-380.
- [2] 杨细平, 邱祖民. 硼及其硼化物的应用研究进展[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(6): 22-26.
- [3] Teixidor F. Recent advances in boron chemistry[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2009, 694(11): 1587.
- [4] 曹钊, 曹永丹, 桂富. 硼铁矿资源开发利用研究现状及进展[J]. 矿产综合利用, 2013(2): 17-20.
- [5] 李治杭, 韩跃新. 我国硼铁矿综合开发利用现状及其进展[J]. 矿产综合利用, 2015(2): 22-25.
- [6] Gwaily S E, Hassan H H, Badawy M M, et al. Natural rubber composites as thermal neutron radiation shields: II—H₃BO₃/NR composites[J]. Polymer Testing, 2002, 21(5): 513-517.
- [7] Krisp C, Kubutat C, Kyas A, et al. Boric acid gel enrichment of glycosylated proteins in human wound fluids[J]. Journal of Proteomics, 2011, 74(4): 502-509.
- [8] Baysal E, Yalinkilic M K, Altinok M, et al. Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite(WPC) pretreated with boric acid and borax mixture[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(9): 1879-1885.
- [9] 吴学英, 潘晓杰. 硼精粉挤压成形焙烧技术分析[J]. 无机盐工业, 2008, 40(2): 36-37.
- [10] 刘宏伟. 翁泉沟硼铁矿反应活性的研究[D]. 大连理工大学, 2008.
- [11] 张继宇, 程巨, 李宗林, 等. 硼铁矿闪速焙烧新工艺研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(3): 42-44.
- [12] 曹文华, 沈玉龙. 电炉富硼渣活性的碱解评价方法研究[J]. 化工矿物与加工, 2004, 33(8): 20-20.
- [13] 李炳焕, 曹文华. 碱解法从硼铁矿中提取硼的研究[J]. 化学工程师, 2002(2): 13-13.
- [14] GB3447. 3-1982. 硼镁矿石中三氧化二硼含量的分析方法[S].
- [15] 刘然, 薛向欣, 黄大威. 硼铁矿氧化焙烧失重及机理探讨[J]. 钢铁, 2007, 42(9): 9-11.
- [16] 来红州, 王时麒, 俞宁. 辽宁岫岩叶蛇纹石热处理产物的矿物学特征[J]. 矿物学报, 2003, 23(2): 124-128.
- [17] 乌图那顺, 仲剑初, 何丹, 等. 高镁低品位硼镁矿的综合利用[J]. 化工矿物与加工, 2010, 39(5): 8-11.

Effect of Calcination Temperature on the Activity of Boron Bearing Tailings from Kuandian

Xie Wei¹, Tang Zhenyu¹, Kuang Jiakai¹, Fu Hanguang², Zou Chengqian¹, Deng Yingjun¹

(1. Key Laboratory of Safety Design and Reliability Technology for Engineering Vehicle, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, China)

Abstract: The method of calcinations are applied to process the boron bearing tailings, and the reactive activity before or after their calcination can be evaluated by the alkaline hydrolysis ratio at atmospheric pressure. On the basis of TG-DTA thermal analysis, the effects of calcination temperature on the reactive activity of boron bearing tailings were studied, and X-ray diffraction were adopted to characterize and analyze the phase composition of the boron bearing tailings samples which were calcined. The results showed that calcination could significantly improve the activity of boron bearing tailings. Before the calcination temperature reaches 700℃, the activity increases with the rising calcination temperature, When the calcination temperature is 700℃, the activity reaches 70.10%, it increases 26.69%, compared with the boron bearing tailings without the calcination. The main reason for the activity improvement is that the born bearing mineral szaibelyite (Mg₂(OH)[B₂O₄(OH)]) which is difficult in alkaline hydrolysis dehydrates and decomposes into suanite (Mg₂B₂O₅) which is easy in alkaline hydrolysis by calcination.

Keywords: Boron bearing tailings; Alkaline hydrolysis ratio; Calcination temperature; Activity